

전분충전형 생분해성 플라스틱의 특성

김 영 옥 · 조 원 영 · 조 동 만

일상 생활을 통해 무수히 쏟아져 나오는 쓰레기들은 국내는 물론 선진국에서조차도 매립에 의해 처리되고 있다. 미국의 경우를 보면 1986년에 도시쓰레기로 배출된 1억 6천만톤 중 80% 이상이 매립에 의해 처리된 것으로 나타났고,¹ 1988년 통계에 따르면 도시 쓰레기중 플라스틱이 차지하는 구성비가 무게비로 8%, 부피비로 18% 정도인 것으로 나타났다.^{2~3}

현재 플라스틱은 가장 많이 쓰이는 생활, 산업소재이고 그 중에서도 PE와 PP는 국내 생산능력이 연간 400만톤, 사용량이 연간 170만톤에 이르는 가장 범용화된 플라스틱으로 폐기되는 양도 가장 많다. 이러한 플라스틱은 내부 식성이 뛰어나 매립되어진 후 분해되는데 수백년 이상이 걸린다고 알려져 있기 때문에 폐플라스틱으로 인한 환경 오염문제가 심각하게 대두되는 것이다.

국내에서도 폐플라스틱으로 인한 환경 오염문제를 해결하고자 하는 많은 노력이 진행되고 있지만 철저한 분리수거를 전제로 하는 재활용과 대규모 시설투자가 필요하고 민원을 야기시키는 소각은 현실적으로 요원한 상태이다. 그러므로 폐플라스틱으로 인한 환경오염을 최소화하기 위한 분해성 플라스틱의 사용이 크게 요구된다.

최근, 플라스틱의 생분해성을 향상시키기 위한 일환으로 전분충전형의 생분해성 플라스틱이 많이 개발되어 일부는

상업화되고 있다.^{4~11} 이러한 생분해성 플라스틱은 쉽게 생분해가 가능한 전분 입자를 플라스틱 매트릭스에 혼입한 것으로 무게비가 50% 이상의 전분을 혼입시킬 수도 있다.⁵

이들 생분해성 플라스틱에는 전분 이외에도 자동산화제 등의 첨가제들이 들어있어 고분자를 산화시켜 미생물에 의해 분해가 가능한 저분자량의 물질로 변환시키도록 설계되어 있다. 따라서 본고에서는 전분충전형 생분해성 플라스틱의 제조방법, 분해 매커니즘, 분해 특성 등에 관해 살펴보고자 한다.

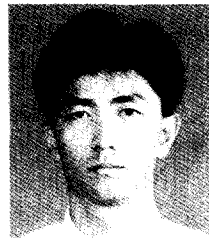


조원영

1988~ 한양대학교 공업화학과 (학사)

1990~ 한양대학교 공업화학과 (석사)

1990~ (주)유공 인천고분자연구소 현재 조원연구원

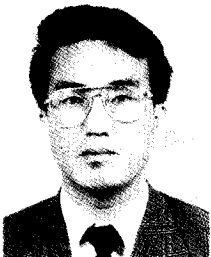


조동만

1989~ 서울대학교 화학공학과 (학사)

1991 서울대학교 화학공학과 (석사)

1991~ (주)유공 인천고분자연구소 현재 조원연구원



김영옥

1985~ 서울대학교 화학교육과 (학사)

1987~ 한국과학기술원 화학과 (석사)

1991~ 한국과학기술원 화학과 (박사)

1987~ (주)유공 인천고분자연구소 현재 선임연구원

Characteristics of Starch-Filled Biodegradable Plastics

(주)유공 인천고분자연구소(Young Wook Kim, Won Young Cho, and Dong Man Cho, Incheon Polymer Research Center, Yukong Ltd., 604-8, Young Hyon-Dong, Nam-Gu, Incheon, 402-020, Korea)

1. 전분충전형 생분해성 플라스틱

전분은 비교적 손쉽게 다량으로 얻을 수 있는 천연물로서 생분해성이 뛰어나고 가격 또한 저렴하기 때문에 생분해성 충전제로 사용하기에 매우 적합한 물질이다. 그러나, 전분은 화학구조적으로 수많은 히드록실기를 가지고 있어 친수성을 강하게 띠고 있기 때문에 대부분이 소수성을 띠는 일반 플라스틱 제품에 적용하기 위해서는 어떻게 상용성이 증가하도록 개질할 것인가 하는 점이 관건이 된다.

이 경우, 두가지 접근방법이 가능한데 첫째는 수 μ m에서 수십 μ m 정도의 입자 분포를 갖는 전분의 표면을 소수성을 띠는 화합물로 개질해 매트릭스 수지와의 상용성을 증가시키는 방법이고, 두번째는 매트릭스 수지 자체를 친수성을 띠는 단량체들을 사용하여 친수성이 증가하도록 하여 전분과의 상용성을 높이는 방법이다.

G. J. L. Griffin에 의해 발표된 기술¹²은 매트릭스 수지와 전분과의 상용성을 증가시키기 위해 전분을 실란계 결합제(coupling agent)로 표면처리하여 소수성으로 개질시켜 생분해성 필름을 제조하는 것을 기술하고 있으나 매트릭스 수지와 전분과의 물리적인 결합력만을 다소 증가시켜 전분이 충전됨에 따른 필름의 물성 감소를 극복하려 했다.

또한, 미국 농무성(USDA)의 F. H. Otey 등에 의해 출원된 기술⁵은 에틸렌-아크릴산 공중합체에 호화된 상태의 전분을 첨가하여 생분해성 필름을 제조하는 기술이나 에틸렌-아크릴산 공중합체가 고가인데다 제조된 필름의 물성이 떨어지는 문제점이 있다.

국내에서도 (주)선일포도당에 의해 출원된 관련특허^{7~8}가 있으나 이 기술들도 매트릭스 수지와 전분과의 상용성을 증가시켜 주기위해 전분을 친수성이 증가하도록 개질하거나 매트릭스 수지를 친수성이 증가하도록 개질하여 매트릭스 수지와 전분과의 물리적인 결합력만을 증가시키려 하였다.

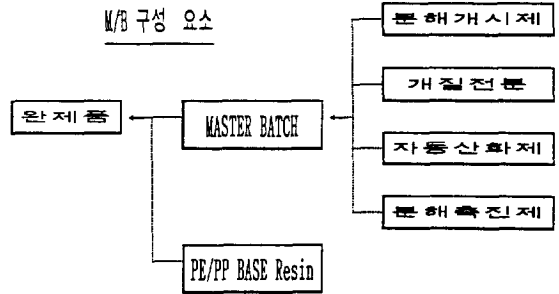
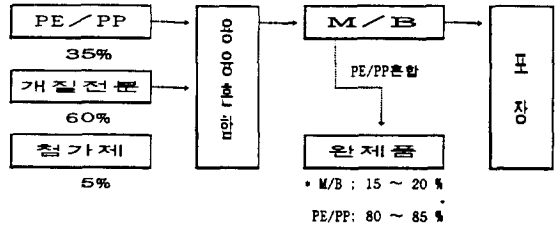
최근, (주)유공에서 출원한 기술^{9~11}은 매트릭스 수지와 전분을 화학 결합시켜 전분과의 상용성을 증가시키는 것으로 일반 상업화된 제품보다 더 고함량의 전분을 함유하는 마스터배치를 제조할 수 있다고 보고하고 있다.

2. 전분충전형 플라스틱의 제조방법

전분충전형 플라스틱의 제조방법을 보면 크게 두가지 공정으로 나누어 지는데, 첫번째는 전분을 소수성으로 개질하고 건조하는 전분개질 공정이고, 두번째는 개질전분과 폴리에틸렌을 용융혼합하는 압출공정이다.

제조사 주의해야 할 점은 압출공정시 개질 전분의 수분 함량을 1% 이하로 미리 건조하여 사용해야 한다는 점과 작업온도가 200℃가 넘지 않도록 하여 작업을 해야 한다는

점이다. 과량의 수분을 함유하고 있을 경우 발포현상과 함께 탄화현상이 나타나며, 작업온도가 220℃ 이상이 되면 전분 탄화현상이 일어나 작업이 곤란해지게 된다.

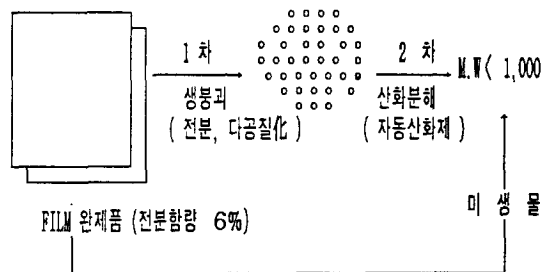


〈전분충전형 플라스틱의 제조공정도〉

3. 전분충전형 플라스틱의 분해 메커니즘

전분충전형 플라스틱 제품이 토양속에 매립되면 플라스틱 속에 미립자로 존재하는 전분이 곰팡이나 박테리아 등의 미생물에 의해 분해되기 시작하며 전분 미립자의 분해로 폴리머 표면이 다공질화되어 표면적이 현저하게 증가되어 결과적으로 플라스틱의 구조가 외부의 물리적인 힘에 의해 쉽게 붕괴되게 된다.

또한, 마스터배치속에 첨가되어 있는 자동산화제나 분해촉진제에 의해 과산화물이 생성되고 이것이 고분자의 분자 사슬을 절단하여 고분자를 Bio-degradable-Mass 상태인 올리고머 형태로 만든다. 이것은 저분자량이므로 미생물의 대사작용에 의해 쉽게 분해되어 CO₂ 및 H₂O로 된다.¹³



5~10년 (토양 / 기후에 따라 다름)

〈전분충전형 플라스틱의 분해 메커니즘〉

4. (주)유공 그린폴(Greenpol)의 특성

4.1 독창적인 프로세스

지금까지 알려진 전분충전형 플라스틱과 관련된 기술들은 모두 매트릭스 수지와 전분과의 물리적인 결합력만을 증가시켜 전분이 충전됨에 따른 물성 감소를 극복하려 했으나 (주)유공에서 개발한 기술은 매트릭스 수지와 전분을 화학결합시켜 전분과의 상용성을 증가시킴으로써 물성감소를 극복했음은 물론 제조공정 단순화도 이루었다. 그림 1과 2는 각각 기존 전분충전형 제품과 (주)유공 그린폴 제품 필름의 단면을 전자현미경(SEM)으로 분석한 사진으로, 그린폴의 경우 전분입자와 매트릭스 수지와의 경계를 구분하기 힘들며, 기존제품의 경우 물성저하의 원인이 되는 경계면에서의 뚜렷한 간극을 발견할 수 있다.



그림 1. 기존 전분충전형 film의 전자현미경 단면사진.

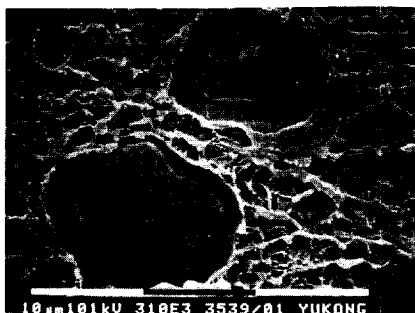


그림 2. 유공 greenpol film의 전자현미경 단면사진.

이러한 현상은 전분충전형 플라스틱 제품의 물성에 그대로 반영되는 것으로, 실제 같은 전분함량의 필름 시료를 경쟁사 제품과 비교하여 한국화학시험검사소에 분석 의뢰한 결과 인장 강도는 경쟁사 제품보다 20% 이상, 인장신율은 10% 이상의 물성 우위를 보였다.

또한 필름가공업체에서 문제점으로 지적하는 전분충전형, 마스터 배치의 수분흡수 현상에도 앞의 전분과의 상용

표 1. 그린폴과 경쟁사 제품의 물성표

물 성	단 위	시험방법	그린폴	경쟁사제품
인장강도(세로)	kg/cm ²	KSM3001-91	288	227
신장율(세로)	%	KSM3001-91	399	351
인열강도(세로)	kg/cm	KSM3001-91	161	134

*주) 상기 수치는 한국화학시험검사소에서 측정한 물성치임.

표 2. 그린폴과 경쟁사 제품의 내용습성 비교

회사명		전분함량 (%)	초기 (%)	110시간 후(%)
유 공	Greenpol	65	0	0.56
Ampact	Polygrade II	40	0	0.70
St. Lawrence	Ecostar plus	40	0	0.72
ADM	Polyclean	40	0	0.85
FCP	Polystarch	50	0	1.77
선원포도당	Biogreen	58	0	1.13

성이 중요한 요인으로 작용하게 되는데, 실제 경쟁사 제품들과 그린폴 제품을 진공 오븐에서 100℃로 48시간 건조시켜 초기 수분함유율을 0%로 만든 후 밖으로 꺼내 110시간 동안 동일한 조건에서 방치하여 수분 함유율을 측정한 결과 그린폴 제품이 전분함량이 가장 높음에도 불구하고 내용습성이 가장 뛰어남을 알 수 있었다.

4.2 그린폴의 분해특성

그린폴의 생분해성 평가는 실험실적인 실험과 토양 매립 실험을 병용해 실시했다. 실험실적으로는 ASTM G21-70 법에 따라 최소 21일간 배양하여 필름에 곰팡기가 뒤덮인 정도로 평가했는데 그림 3에서 볼 수 있듯이 일반 폴리에틸렌 필름에 비해 곰팡이가 잘 자람을 알 수 있었다.

또한, 토양 매립 실험을 하기 위해 전분함량 60%인 마스터배치를 각각 20, 30, 40, 50%씩 폴리에틸렌 수지에 혼합해 필름을 성형하여 4종의 시료를 만들었다. 제조된 4종의 필름 시료들을 일반 작물을 재배하는 밭에 매립한 후 주기적으로 시료 일부분을 채취해 분해 특성을 조사했다.

그림 4는 매립 1개월 후의 필름 표면을 전자현미경(SEM)으로 촬영한 것으로 미생물에 의해 상당 부분의 전분이 분해된 것을 볼 수 있으며 매트릭스도 다공질화가 이

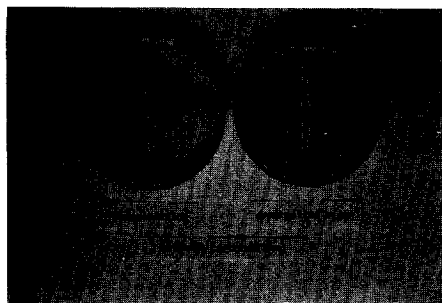


그림 3. ASTM법에 의한 greenpol film의 분해력 평가.



그림 4. 유공 greenpol film의 시포 1개월 후의 표면사진.

루어지고 있음을 볼 수 있다.

그림 5~7은 토양 매립전과 1개월후의 필름 시료를 Lugol 용액에 4시간 침적하여 전분의 분해정도를 확인한 표면 착색사진이다.

그림 5는 일반 PE 필름을 토양에 매립한 후 1개월 후 Lugol 용액으로 착색한 것으로 전분이 없기 때문에 전혀 착색이 되지 않음을 볼 수 있다. 반면에 그림 6은 토양매립전 그린폴 필름을 Lugol용액으로 착색한 것인데, 전분입자들이 요오드에 의해 잘 착색된 것을 볼 수 있으나 그림 7에서 보면 매립 1개월 후의 그린폴 필름은 상당량의 전분이 분해되어 착색되는 정도가 아주 미미함을 알 수 있다.

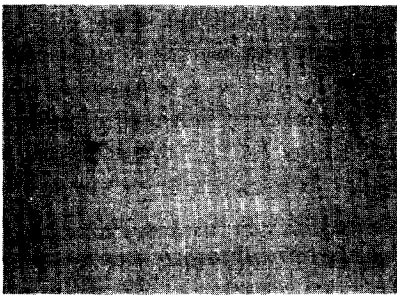


그림 5. 미세영상 확대기로 촬영한 토양매립 1개월후의 PE film의 표면착색사진.

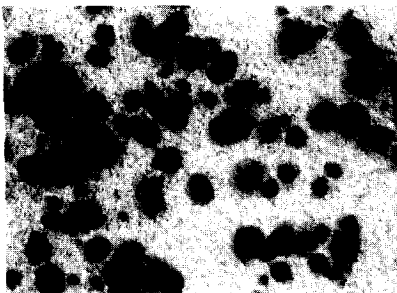


그림 6. 미세영상 확대기로 촬영한 토양매립전 greenpol film의 표면착색사진.

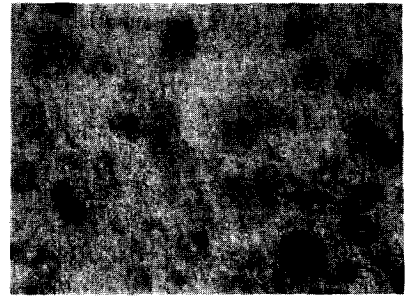


그림 7. 미세영상 확대기로 촬영한 토양매립 1개월후의 greenpol film의 표면착색사진.

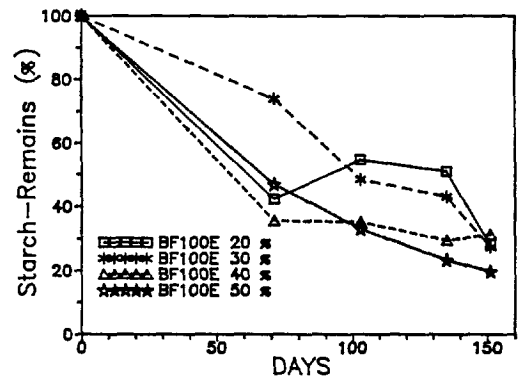


그림 8. 매립시간에 따른 전분 감소율.

이러한 전분의 분해정도를 정량적으로 확인해 보기 위해 매립한 그린폴 필름을 주기적으로 채취한 후 Decaline 용액으로 PE를 제거하여 전분을 정량했다.¹⁴ 그림 8은 그 결과를 나타낸 것으로 시간이 경과함에 따라 각 시료에서 모두 초기 함유 전분의 70~80% 정도가 분해됨을 알 수 있다.

이와같은 분해현상은 앞에서 설명한 전분 충전형 플라스틱의 분해 메카니즘과 잘 일치하는 것이며 자동산화제나 분해촉진제에 의한 이차적인 매트릭스 분해에 대해서도 계속 실험중에 있다. Y. Ohtake와 G. M. Chapman에 의해 발표¹⁵된 전분충전형 플라스틱의 매트릭스 분해에 대한 연구는 이차분해가 자동산화제나 분해촉진제에 의해 큰 영향을 받을 수 있음을 확연히 보여준다.

5. 맺 음 말

잉여 농산물의 처리와 석유자원 절약이라는 측면에서 시작된 전분 충전형 생분해성 플라스틱 개발은 심각하게 대두되고 있는 환경문제와 맞물려 점차 자리를 넓혀가고 있다. 기술적으로도 초기에는 전분 충전 기술에 주안점이 두

어졌으나 점차 매트릭스의 분해 가속화 연구 형태로 연구 방향이 옮겨가고 있다.¹⁶

생·광분해 플라스틱 개발도 이러한 연구방향의 일환이며, PHB, 지방족 폴리에스터 등과 같이 분해속도가 비교적 빠른 생분해성 플라스틱과 경쟁하기 위해서는 전분 분해후의 매트릭스를 어떤 방법으로 분해를 가속화시킬 것인가에 모든 연구가 집중될 것으로 보이며 향후 많은 좋은 결과들이 나오리라 예상된다.

참 고 문 헌

1. Office of Technology Assessment, Facing America's Trash : What Next for Municipal Solid Waste, OTA-O-424(U. S. Government Printing Office, Washington DC, Oct. 1989)
2. U. S. Environmental Protection Agency, Characterization of Municipal Solid Waste in the United States : 1990 Update, EPA8530-SW-90-042, (EPA, Washington, DC, 1990).
3. Franklin Associates Ltd., Characterization of Municipal Solid Waste in the United States, 1960 to 2000(Update 1988), Final report prepared for U. S. Environmental Protection Agency, Prairie Village KS, Mar(1990).
4. G. J. L. Griffin, U. S. Patent No. 4,983,651 (1991).
5. F. H. Otey, Starch-based blown films(Industrial Engineering and Chemistry, Product Research and Development, 1980) Vol. 19, pp. 159-174.
6. A. Chiquet, U. S. Patent No. 4,391,488 (1990).
7. (주)선원포도당, 대한민국 특허 공고번호 90-6336.
8. (주)선원포도당, 대한민국 특허 공고번호 91-8553.
9. (주)유공, 대한민국 특허 출원번호 92-22255.
10. (주)유공, 대한민국 특허 출원번호 92-22256.
11. (주)유공, 대한민국 특허 출원번호 92-22368.
12. G. J. L. Griffin, U. S. Patent No. 4,021,388 (1977).
13. J. E. Potts, R. A. Clendinning, and W. B. Ackart, An Investigation of the Biodegradability of Packing Plastics, NTIS, Springfield, Virginia, August 1972.
14. Alfred R. FraTzke, et al., Anal. Lett. Vol. 24, pp. 847 (1991).
15. 3rd International Scientific Workshop on Biodegradable Plastics and Polymers(Osaka, Japan, 1993).
16. J. Enviro. Polym. Degrad. Vol. 1, No. 3, pp. 193 (1993).